

Nicole Vinot et Pierre Maitte*

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie,
Bâtiment F, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Reçu le 21 Février 1984

En milieu basique, la monosemicarbazone de la triméthyl-2,2,6 chromannédione-3,4 se cyclise en benzopyranno-1-[4,3-*e*]-2,2,6-triazinone-3. En milieu acétique, le chlorhydrate de semicarbazide et la dicétone donnent un mélange des benzopyranno-1-[4,3-*e*]triazinones et [3,4-*e*]triazinones-3. Par contre, dans les mêmes conditions, le thiosemicarbazide conduit uniquement à la benzopyranno-1-[4,3-*e*]triazinethione-3. La structure des composés préparés est en accord avec les spectres $\text{rnm }^{13}\text{C}$.

J. Heterocyclic Chem., **22**, 33 (1985).

Un grand nombre de composés à cycle triazinique condensé avec un noyau aromatique ou avec un hétérocycle sont connus [1]. Par contre, les composés résultant de l'accolement d'un hétérocycle oxygéné à la triazine-1,2,4 sont beaucoup moins étudiés. En particulier, si on connaît quelques pyranotriazines-1,2,4 [2], il semble qu'aucune benzopyrannotriazine ne soit décrite. Cette lacune s'explique par les difficultés rencontrées pour la préparation des α -dicétones nécessaires.

Les synthèses d'hétérocycles azotés que nous avons déjà réalisées à partir de chromannédiones-3,4 [3] nous ont amené à envisager la préparation de benzopyrannotriazine-1,2,4 ones-3 et thiones-3.

La méthode la plus classique de préparation des triazine-1,2,4 ones-3 consiste en une condensation du chlorhydrate de semicarbazide avec une α -dicétone. Cette réaction

peut être effectuée en milieu basique ou en présence d'acide acétique [1,4].

I Préparation en milieu basique.

La synthèse des triazine-1,2,4 ones-3, en présence d'une base forte, nécessite la formation préalable de la monosemicarbazone de l' α -dicétone.

a) Monosemicarbazones.

La chromannédione-3,4 ne réagit pas avec le chlorhydrate de semicarbazide. Il est vraisemblable que ceci est dû au fait que cette dicétone est totalement sous forme énolique. Pour éviter cet inconvénient nous avons choisi la triméthyl-2,2,6 chromannédione-3,4 dont l'accès est relativement aisé [3]. Cette dicétone réagit avec le chlorhydrate de semicarbazide, à température ambiante, soit en présence d'acétate de sodium, soit en milieu acétique pour

Tableau 1

	F°C (solvant)	Rdt %	Formule	C	Analyse:			ir cm^{-1} (bromoforme)	
					Calculé/Trouvé H	N	S	C=O	NH ₂ et NH
1	167 (éthanol)	75	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	59,76	5,79	16,08		1690	3500 3380 3200
				59,78	5,45	15,99		1630	
2	196 (éthanol)	82	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₃	59,30	6,51	15,96		1670	3410 3260 3140
				59,38	6,62	15,91		1650	
3	184 (éthanol)	66	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	56,31	5,45	15,16	11,54	1640	3500 3360 3220
				56,18	5,28	15,35	11,26		
4	320 (acide acétique)	90	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂	64,18	5,39	17,28		1670	
				64,06	5,50	17,38			
5	265 (acide acétique)	91	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ OS	60,22	5,05	16,21	12,35		
				60,47	5,09	16,33	12,04		
6	146 (éther de pétrole)	84	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	65,35	5,88	16,33		1650	
				65,15	6,00	16,40			
7	135 (éther de pétrole)	95	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ OS	61,53	5,53	15,38	11,70		
				61,43	5,55	15,56	11,36		
8	212 (éthanol)	85	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,66	6,16	17,13		1680	3220
				63,45	6,26	16,79			
9	246 (éthanol)	66	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ OS	59,76	5,79	16,08	12,24		3280 3140
				59,75	5,41	16,30	11,89		
11	196 (éthanol)	[a]	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	65,35	5,88	16,33		1650	
				65,48	6,01	16,43			
12	278 (acide acétique)	[a]	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,66	6,16	17,13		1720	3240
				63,48	6,21	17,01			

[a] Provient de la séparation du mélange des deux isomères.

donner la monosemicarbazone **1** dont la réduction électrochimique permet de confirmer la structure. Une électrolyse préparative, à potentiel contrôlé ($E = -1,05$ volts), sur nappe de mercure, sous atmosphère d'argon, donne le composé **2** dont le spectre rmn est en accord avec la formule proposée, l'absence de proton benzylique excluant la formation de la semicarbazone **1a**. Dans les mêmes conditions, le thiosemicarbazide donne la monothiosemicarbazone **3**.

b) Cyclisation.

Le traitement de **1** et **3** par une solution aqueuse de soude, au reflux, fournit les triazines **4** et **5** avec de très bons rendements.

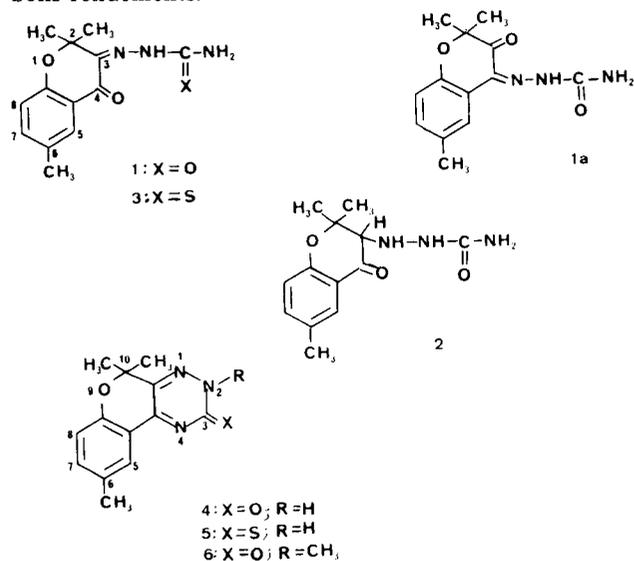


Schéma 1

II Préparation en milieu acétique.

Par reflux de 4,5 heures de quantités équimoléculaires de chlorhydrate de semicarbazide et de triméthyl-2,2,6 chromanedione-3,4, dans l'acide acétique, il est impossible d'arrêter la réaction au stade de la monosemicarbazone. On isole alors un mélange constitué de 45% de la triazinone **4** et de 55% de son isomère **10**. Les pourcentages des deux produits, non séparables de façon satisfaisante, sont déterminés à l'aide des spectres rmn ¹H.

Dans les mêmes conditions, la triméthyl-2,2,6 chromanedione-3,4 et le thiosemicarbazide se cyclisent en donnant une seule triazinethione de structure **5**.

Le prolongement du temps de chauffage au delà de 4,5 heures ne modifie en rien le cours de la réaction. Par contre, la nature de l'acide et sa constante de dissociation jouent un rôle important dans l'évolution de la condensation de la dicétone avec le chlorhydrate de semicarbazide. En solution éthanolique à 5% d'acide chlorhydrique concentré ou dans l'acide trifluoroacétique la réaction s'arrête au stade de la monosemicarbazone **1**. Dans l'acide dichloroacétique, il y a cyclisation en un mélange de **4** et de **10** mais les proportions des deux isomères sont inversées par rapport au milieu acétique (58% de **4**; 42% de **10**). Par contre, dans l'acide propionique, la prédominance de **10** est confirmé (38% de **4**; 62% de **10**). Dans l'acide formique les résultats ne sont pas concluants: il se forme un mélange constitué par de nombreux produits, avec un rendement global ne dépassant pas 10%.

Les essais de cyclisation de la monosemicarbazone **1**, dans l'acide acétique, au reflux, ont conduit à un échec. Dans ces mêmes conditions, la monothiosemicarbazone est cyclisée en triazinethione **5**. Par contre, si on porte 4,5

Tableau 2

¹H rmn des composés **1** à **12**

	Solvant [a]	(CH ₃) ₂ C (singulet)	CH ₃ (en 6) (singulet)	H ₅ [b] (doublet)	H ₇ [b] (doublet de doublet)	H ₈ [b] (doublet)	
1	A	1,65	2,33	7,75	7,41	6,90	NH ₂ , 6,00, NH, 12,65
2	C	1,25 1,56	2,28	7,48	7,21	6,82	H ₃ , 3,80, NH, 5,30 et 7,20, NH ₂ , 5,90 NH, 13,55
3	A	1,69	2,35	7,75	7,42	6,90	
4	B	1,72	2,36	7,92	7,45	6,93	
5	B	1,80	2,37	7,96	7,47	6,95	
6	A	1,66	2,33	8,05	7,31	6,86	N-CH ₃ , 3,80
7	A	1,78	2,35	7,98	7,28	6,88	S-CH ₃ , 2,72
8	B	1,52 1,60	2,34	7,10	7,15	6,85	H _{4a} , 5,25, NH, 7,55 et 9,30
9	B	1,48 1,67	2,32	7,20	7,15	6,85	H _{4a} , 5,18, NH, 9,70
10	B	1,69	2,35	7,70	7,27	6,93	
11	A	1,66	2,35	7,70	7,20	6,87	N-CH ₃ , 3,89
12	B	1,32 1,58	2,25	7,60	7,18	6,80	H _{10a} , 4,40, NH, 7,38 et 8,90

[a] Les solvants sont les suivants: A = deutériochloroforme; B = deutériochloroforme + acide trifluoroacétique; C = DMSO-d₆. [b] J_{H₇-H₈} = 8,5 Hz; J_{H₅-H₇} = 2 Hz.

Tableau 3
¹³C rmn des composés étudiés [a]

	C ₂	C ₃	C ₄	C _{4a}	C _{4b}	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C _{8a}	C ₁₀	C _{10a}	CH ₃ (en 2)	CH ₃ (en 6)	CH ₃ (en 10)
1	82,34	138,91	179,83	121,45		127,23	131,53	138,52	118,64	157,58			26,33	20,38	
4		158,29 [b]		157,92 [b]	116,17	127,27	133,80	141,15	118,34	157,75 [b]	79,70	147,07		20,43	26,33
5		176,23 [b]		151,60 [b]	115,45	127,60	134,16	142,08	119,52	158,79	79,73	150,60 [b]		20,40	26,18
6 [c]		155,80 [b]		155,75 [b]	117,74	126,81	132,25	137,50	118,44	154,75 [b]	78,74	142,42		20,44	26,39
8		150,95		46,98	119,96	126,01	133,14	131,43	118,75	156,08	77,41	149,59		20,62	25,09
															24,47
10	173,88			136,84	115,65	123,92	133,10	134,98	118,76	152,02	80,07	157,28		20,68	25,41
11 [d]	170,29			133,03	116,76	123,14	132,24	133,26	118,42	151,29	79,54	154,47		20,72	25,48
12	154,75			141,50	115,48	124,27	131,66	134,72	118,27	152,62	77,96	56,85		20,54	25,49
															18,87

[a] Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane interne. Les solvants sont les mêmes que pour les spectres rmn ¹H. [b] Peuvent être inversés. [c] N-CH₃ = 41,20 ppm. [d] N-CH₃ = 41,59 ppm.

heures au reflux, dans l'acide acétique, un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de semicarbazide et de monosemicarbazone **1** on observe une cyclisation avec formation de 57% de **10** et 43% de **4**. Après 7 heures de chauffage les deux isomères sont en quantités égales. Enfin, la monosemicarbazone **1**, en présence de la quantité stoechiométrique de thiosemicarbazide fournit un mélange de triazinone **4** et de triazinethione **5** en quantités sensiblement égales, à côté d'une très faible quantité de **10**.

III Propriétés des triazines préparées.

a) Méthylation.

Traitée par le sulfate de diméthyle, en milieu fortement basique, la triazinone **4** est méthylée sélectivement sur l'azote en -2. La même réaction effectuée sur le mélange de **4** et de **10** permet d'obtenir **6** et **11**, qui sont séparables. La triazinethione se transforme en thiol correspondant **7** conformément au comportement de ce type de composés [5].

b) Réduction.

On sait que la réduction des triazinones par l'hydrogène sur catalyseur ou par les métaux comme le zinc ne sature qu'une seule double liaison carbone-azote pour donner un composé ayant la structure d'une urée cyclique [6]. La réduction des triazines **4** et **5**, du mélange **4** et **10** par la poudre de zinc dans l'acide acétique conduit aux dihydrotriazines **8**, **9** et **12**. Cette réduction est particulièrement intéressante car elle confirme la structure des triazines préparées. En effet les spectres rmn ¹H des dihydrotriazinones **8** et **12**, qui sont aisément séparées, sont assez différents pour permettre une identification non ambiguë de ces deux isomères.

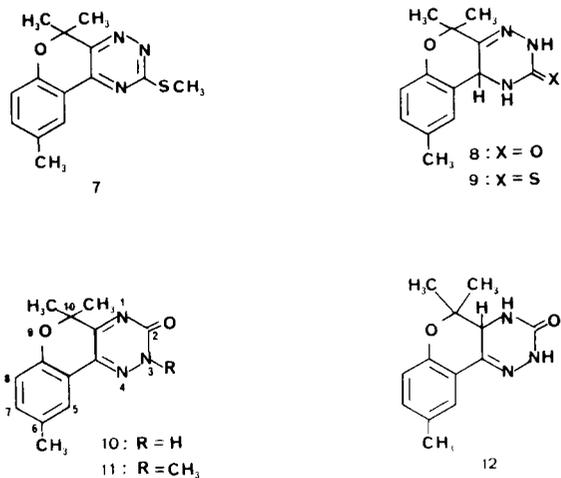


Schéma 2

La structure des composés préparés est en accord avec l'étude des spectres rmn ¹³C.

IV - RMN ¹³C.

Une première attribution des carbones aromatiques est possible par simple examen des déplacements chimiques dans les spectres découplés par bruit [8] et par la multiplicité des signaux correspondants dans les spectres découplés hors résonance. D'autre part, le nombre et la grandeur des constantes de couplage à longue distance dans les spectres couplés permettent de faire la distinction entre les carbones aromatiques quaternaires: ainsi C_{8a} donne un triplet, C_{5a} un doublet et C₆ un multiplet large. Quelques indications sélectives donnent l'attribution des carbones aromatiques tertiaires: C₅, C₇ et C₈.

Pour les carbones du cycle triazine, l'attribution se fait par comparaison avec les spectres des triazinones, déjà décrits [9], ou avec celui de la semicarbazone **1**. Une autre comparaison, celle des couples d'isomères **4** et **10** d'une part, **6** et **11** d'autre part, amène à faire deux observations: pour les isomères **10** et **11**, le noyau aromatique est conjugué avec le système $>C=C-NR$ alors que, pour les isomères **4** et **6**, ce même noyau est conjugué avec le système $>C=N-C=O$. Ceci devrait donc se traduire par un blindage du C_{4a} pour **10** et **11** et un blindage du carbonyle pour **4** et **6**. Le carbone doublement lié à l'azote du système $>C=N-C=O$ doit avoir un déplacement similaire dans tous les cas. La distinction des carbones en $4a$ et $10a$ devient alors possible: pour **10** et **11**, C_{4a} apparaît vers 135 ppm, le carbonyle vers 170 ppm; par contre, pour **4** et **6**, C_{10a} donne un pic vers 145 ppm et le carbonyle est blindé vers 155 ppm. Cette attribution est confirmée par l'examen des spectres des produits hydrogénés: pour **8** et **12**, le carbonyle est du type urée et donne un pic vers 150 ppm [10]. D'autre part, on observe bien dans les deux cas, la disparition d'un des signaux correspondant aux carbones porteurs d'azote.

V Discussion.

Si on peut admettre un processus direct de cyclisation de la monosemicarbazone **1** en présence de base forte, par contre, en milieu acide, la réaction est complexe.

Dans des conditions acides, on peut penser que les deux monosemicarbazones **1** et **1a** coexistent, le pK_a l'acide ayant une influence sur les proportions des deux isomères. On peut alors considérer que le composé **1a** se forme plus rapidement et se cyclise en **10** de façon irréversible. La monosemicarbazone **1**, plus stable, peut, par contre, se cycliser en triazinone **4** en présence de chlorhydrate de semicarbazide.

La formation de la triazinethione **5** à partir de la semicarbazone **1** et du thiosemicarbazide ne permet pas d'exclure une coupure de **1**, la dicétone libérée pouvant se recombinaison ensuite avec le composé le plus réactif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris soit au banc Kofler soit en capillaire sur appareil Büchi. Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Les spectres ir et de masse ont été enregistrés respectivement sur appareil Beckman IR 20 et Kratos MS50. Les spectres 1H et ^{13}C rmn ont été enregistrés sur appareils Varian A 60 et Bruker WM 250 (250,13 MHz pour 1H et 62,89 MHz pour ^{13}C) du Centre de Spectrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie. Les caractéristiques des produits préparés sont résumées dans les tableaux 1, 2 et 3.

Triméthyl-2,2,6 chromanone-4 semicarbazone-3 (**1**).

1) En présence d'acétate de sodium: on dissout 20 mmoles de dicétone dans 100 ml d'éthanol à 80%. On ajoute 30 mmoles de chlorhydrate de semicarbazide et 40 mmoles d'acétate de sodium. On laisse 10 jours à

température ambiante. On verse dans l'eau, il apparaît un précipité jaune de semicarbazone. Le rendement est de 75%.

2) En milieu acétique: on dissout 20 mmoles de dicétone dans 50 ml d'acide acétique à 80%. Après addition de 20 mmoles de chlorhydrate de semicarbazide, on laisse reposer 1 heure à température ambiante. La monosemicarbazone précipite par addition d'eau, avec un rendement de 78%.

Triméthyl-2,2,6 chromanone-4 semicarbazide-3 (**2**).

On prépare 250 ml de solution contenant 125 ml d'acétonitrile, 48 ml d'acide phosphorique 0,5 M 29 ml de soude 1 M et 48 ml d'eau ($pH = 7,2$). Le compartiment cathodique contient 500 mg (1,9 mmoles) de semicarbazone dans 200 ml de cette solution. Le reste de la solution sert à remplir le compartiment anodique. Le potentiel est fixé à $-1,05$ V. Après passage de 410 Coulombs ($2 F = 370^\circ$) l'intensité est inférieure à 3 mA. L'électrolyse est arrêtée. L'acétonitrile est évaporé. Un solide blanc précipite, il est lavé et recristallisé.

Triméthyl-2,2,6 chromanone-4 thiosemicarbazone-3 (**3**).

On laisse en contact 15 heures, à température ambiante, 20 mmoles de dicétone et 20 mmoles de thiosemicarbazide dans 50 ml d'acide acétique à 80%. Par addition d'eau, la thiosemicarbazone se sépare.

Triméthyl-6,10,10,2H,9H-benzopyranno-1-[4,3-e]triazine-1,2,4-one-3 (**4**).

On met en suspension 10 mmoles de semicarbazone **1** dans 100 ml de soude à 10%. On porte 20 minutes au reflux avec agitation. Par refroidissement le sel de sodium de la triazinone précipite. Par addition d'un excès d'acide chlorhydrique 2 M il se forme un solide jaune pâle; spectre de masse: m/e (abondance relative) 243 (M^+ , 67), 228 (100), 200 (13), 172 (13), 157 (11), 128 (6), 115 (3), 77 (4).

Triméthyl-6,10,10,2H,9H-benzopyranno-1-[4,3-e]triazine-1,2,4-thione-3 (**5**).

Elle est obtenue à partir de la thiosemicarbazone **3** par le mode opératoire décrit pour la préparation de **4**. C'est un solide orange; spectre de masse: m/e (abondance relative) 259 (M^+ , 56), 244 (100), 216 (24), 172 (22), 157 (55), 128 (33), 115 (9), 105 (10), 89 (5), 77 (2).

Tétraméthyl-2,6,10,10,2H,9H-benzopyranno-1-[4,3-e]triazine-1,2,4-one-3 (**6**).

On dissout, au bain-marie, avec agitation, 4 mmoles de triazine **4** dans 20 ml de potasse aqueuse à 20%. On ajoute ensuite goutte à goutte 12 mmoles de sulfate de diméthyle. Il apparaît immédiatement un précipité jaune pâle. On poursuit chauffage et agitation pendant 1 heure. Après refroidissement, le solide est séparé par filtration et lavé plusieurs fois à l'eau.

Méthylthio-3 triméthyl-6,10,10,9H-benzopyranno-1-[4,3-e]triazine-1,2,4 (**7**).

La préparation est identique à celle du composé **6**. Elle précipite du milieu réactionnel sous forme d'un solide jaune pâle.

Réduction des triazines **4** et **5**: préparation de la dihydro-4,4a triméthyl 6,10,10,2H,9H-benzopyranno-1-[4,3-e]triazine-1,2,4 one-3 et de la dihydro-4,4a triméthyl-6,10,10,2H,9H-benzopyranno-1-[4,3-e] triazine-1,2,4 thione-3.

Mode opératoire général: on dissout, à chaud, sous agitation, 4 mmoles de triazine dans 35 ml d'acide acétique et 17 ml d'éthanol. On ajoute 12 m-atg de zinc en poudre. La solution se décolore rapidement. Le chauffage et l'agitation sont poursuivis pendant 1 heure. Après refroidissement l'excès de zinc est filtré. En ajoutant de l'eau au filtrat, il se forme un solide blanc.

Préparation des triazinones en milieu acide.

a) Acide chlorhydrique-éthanol: on dissout 2,4 mmoles de chromanone dans 25 ml d'éthanol à 5% d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute 2,4 mmoles de chlorhydrate de semicarbazide. Après un reflux de 4,5 heures on verse dans l'eau. Il se forme un précipité jaune de la monosemicarbazone de la triméthyl-2,2,6 chromanone-3,4 avec un rende-

ment de 62%.

2) Acide trifluoroacétique: on porte 4,5 heures au reflux 2,4 mmoles de dicétone et 2,4 mmoles de chlorhydrate de semicarbazide dans 7,5 ml d'acide trifluoroacétique. Par dilution à l'eau, on obtient la monosemicarbazone de la triméthyl-2,2,6 chromanedione-3,4 avec un rendement de 47%.

3) Acide acétique: on porte 4,5 heures au reflux un mélange de 10 mmoles de dicétone et de 10 mmoles de chlorhydrate de semicarbazide dans 20 ml d'acide acétique à 90%. Après refroidissement on verse dans l'eau. Il apparaît un précipité jaune pâle (rendement 50%). Ce précipité est constitué par le mélange de la triazinone **4** et de la triméthyl-6,10,10,3*H*,9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]triazine-1,3,4 one-2 (**10**). La séparation correcte de ces deux composés n'est pas réalisable mais on peut enrichir le mélange en produit **10** par ébullition dans l'éthanol qui dissout plus facilement **10** que **4**.

4) Acide dichloroacétique, acide propionique: par le mode opératoire décrit en 3) on obtient le mélange des deux triazinones **4** et **10** avec un rendement global de 35 et de 17%, respectivement.

5) Action du chlorhydrate de semicarbazide sur la triméthyl-2,2,6 chromanone-4 semicarbazone-3: on porte 4,5 heures au reflux 2 mmoles de semicarbazone, 2 mmoles de chlorhydrate de semicarbazide dans 10 ml d'acide acétique à 90%. Après avoir versé dans l'eau, un solide jaune pâle, se forme avec un rendement 53%. Il est constitué de 43% de la triazinone **4** et de 57% de **10**.

6) Action du thiosemicarbazide sur la monosemicarbazone **1**. Par un mode opératoire identique à celui décrit en 5) en remplaçant le chlorhydrate de semicarbazide par le thiosemicarbazide on isole un mélange de triazinone **4** et triazinethione **5** en proportions sensiblement égales.

7) Action de l'acide acétique sur la monothiosemicarbazone **3**. On porte 3 heures au reflux 1 mmole de thiosemicarbazone dans 10 ml d'acide acétique à 90%. Par refroidissement on sépare la triazinethione **5** avec un rendement de 57%.

Tétraméthyl-3,6,10,10,3*H*,9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]triazine-1,3,4-one-2 (**11**).

Elle est préparée à partir du mélange des deux triazinones selon le mode opératoire décrit pour l'obtention de **6**. Le rendement global de la réaction est de 86%. Le composé **11** est séparé de son isomère **6** par traitement par l'éther de pétrole à ébullition qui fait passer sélectivement **6** en solution.

Dihydro-10,10a triméthyl-6,10,10,3*H*,9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]triazine-1,3,4 one-2 (**12**).

Elle est obtenue à partir du mélange des deux triazinones, par le mode opératoire décrit pour la réduction de **4**; le rendement global est de 60%. Elle est séparée de **8** par ébullition dans l'éthanol, solvant dans lequel elle n'est pas soluble.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] J. G. Erickson, P. F. Wiley et V. P. Wystrach, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Vol **10**, John Wiley and Sons, New York 1956; H. Neunhoeffer et P. F. Wiley, *ibid.*, Vol **33**, 1978.
- [2] G. Cusmano, *Ann. Real. Acad. Farm.*, **9**, 307 (1943); *Chem. Abstr.*, **43**, 7926c (1949); G. Doleschall, M. Hornyak-Hamori et K. Lempert, *Acta Acad. Sci. Hung.*, **53**, 385 (1967).
- [3] N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 855 (1980).
- [4] N. Vinot et J. P. M'Packo, *Bull. Soc. Chim. France*, 4637 (1972).
- [5] M. Gianturco, *Gazz. Chim. Ital.*, **82**, 595 (1952); A. K. Mansour, *J. Prakt. Chem.*, **314**, 896 (1972); *Z. Naturforsch.*, **29B**, 792 (1974).
- [6] H. Biltz et C. Stellbaum, *Ann. Chem.*, **339**, 281 (1905); M. Polonovski, M. Pesson et P. Rajzman, *Bull. Soc. Chim. France*, 1166 et 1171 (1955).
- [7] Les spectres rmn ¹³C ont été effectués et interprétés par Mademoiselle Odile Convert (Laboratoire de Chimie Organique Structurale ERA 557) que nous tenons à remercier.
- [8] J. B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York and London, 1972, Chapitre 7, p 239.
- [9] J. Daunis, M. Follet et C. Marzin, *Org. Magn. Reson.*, **13**, 330 (1980).
- [10] P. D. Ellis, R. B. Dunlap, A. L. Pollard, K. Seidman et A. D. Cardin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4398 (1973).

English Summary.

Under basic conditions 2,2,6-trimethyl-3,4-chromanedione is cyclised into 1-benzopyranno[4,3-*e*]triazin-3-one. In acetic medium, semicarbazide hydrochloride and diketone provide the 1-benzopyranno[4,3-*e*] and [3,4-*e*]triazin-3-ones. However, under the same conditions, the thiosemicarbazide leads exclusively to the 1-benzopyranno[4,3-*e*]triazine-3-thione. The structure of these compounds is in agreement with the ¹³C nmr spectra.